

507, 238

Rec'd PCT/PTO 09 SEP 2004

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
18 septembre 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/076523 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C09C 1/30,  
1/00, C04B 33/14, 14/30, 18/02(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/00796

(22) Date de dépôt international : 12 mars 2003 (12.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/03478 12 mars 2002 (12.03.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : ORANGE,  
Gilles [FR/FR]; 7, villa du Bois Joli, F-95230 SOISY  
SOUS MONTMORENCY (FR).(74) Mandataire : DELENNE, Marc; RHODIA SERVICES,  
Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-  
Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF HIGH-ABSORPTION-CAPACITY PRECIPITATED SILICA FOR THE PRODUCTION OF A COLORANT BY MEANS OF IMPREGNATION WITH AN INORGANIC PIGMENT, THE COLORANT THUS OBTAINED AND THE APPLICATION THEREOF IN THE COLOURING OF CERAMIC MATERIALS

(54) Titre : UTILISATION DE SILICE PRECIPITEE A HAUTE CAPACITE D'ABSORPTION POUR L'OBTENTION D'UN COLORANT PAR IMPREGNATION AVEC UN PIGMENT INORGANIQUE, COLORANT AINSI OBTENU ET APPLICATION A LA COLORATION DE MATERIAUX CERAMIQUES.

(57) Abstract: The invention relates to the use of precipitated silica having a DOP oil absorption of at least 260 ml/100g as a raw material in order to produce a colorant by impregnating said silica with an inorganic pigment in the form of a soluble salt and, in particular, with an inorganic pigment based on soluble iron sulphate. The invention also relates to a colorant that can be produced by calcinating and, optionally, grinding a precipitated silica with a DOP oil absorption of at least 260 ml/100g which has already been impregnated using an inorganic pigment in the form of a soluble salt, such as a soluble iron sulphate-based inorganic pigment. The colorant thus obtained can be used to dye ceramic materials, such as ceramic tiles, and bituminous or hydraulic binding materials.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation de silice précipitée possédant une prise d'huile DOP d'au moins 260 ml/100g, comme matière première pour l'obtention d'un colorant par imprégnation de ladite silice avec un pigment inorganique sous forme de sel soluble, en particulier avec un pigment inorganique à base de sulfate de fer soluble. Elle est également relative à un colorant susceptible d'être obtenu par calcination, puis éventuel broyage, d'une silice précipitée possédant une prise d'huile DOP d'au moins 260 ml/100g, préalablement imprégnée à l'aide d'un pigment inorganique sous forme de sel soluble, notamment d'un pigment inorganique à base de sulfate de fer soluble. Le colorant obtenu peut être utilisé pour la coloration de matériaux céramiques, comme les tuiles ou les carreaux en céramique, et de matériaux à liant hydraulique ou bitumineux.

WO 03/076523 A1

**UTILISATION DE SILICE PRECIPITEE A HAUTE CAPACITE D'ABSORPTION  
POUR L'OBTENTION D'UN COLORANT PAR IMPREGNATION AVEC UN  
PIGMENT INORGANIQUE, COLORANT AINSI OBTENU ET APPLICATION A  
LA COLORATION DE MATERIAUX CERAMIQUES**

5

La présente invention est relative à l'utilisation de silice précipitée, possédant une haute capacité d'absorption, comme matière première pour l'obtention d'un colorant par imprégnation de ladite silice avec un pigment inorganique sous forme de sel soluble, en particulier avec un pigment inorganique à base de sulfate de fer soluble.

Elle concerne également un colorant susceptible d'être obtenu par calcination, puis éventuel broyage, d'une silice précipitée possédant une haute capacité d'absorption, préalablement imprégnée à l'aide d'un pigment inorganique sous forme de sel soluble, notamment d'un pigment inorganique à base de sulfate de fer soluble.

Elle est aussi relative à l'utilisation d'un tel colorant pour la coloration de matériaux céramiques, et aux matériaux céramiques ainsi colorés.

Elle concerne enfin l'utilisation d'un tel colorant pour la coloration de matériaux à liant hydraulique ou bitumineux, et aux matériaux à liant hydraulique ou bitumineux ainsi colorés.

Des pigments naturels ou synthétiques sont employés en tant que colorants dans l'industrie des céramiques, en particulier pour la production de tuiles et carreaux traditionnels colorés. Notamment dans ce cas, la coloration est réalisée par l'addition de pigments spécifiques à la pâte céramique avant la mise en forme par pressage et le frittage des tuiles/carreaux obtenus.

Les pigments classiques pour céramique sont des produits naturels. Ainsi, le Grès de Thiviers, comprenant généralement environ 90 % de quartz et environ 10 % de goethite ( $\text{FeOOH}$ ), permet d'obtenir des couleurs de rouge à brun qui sont les principales couleurs développées traditionnellement pour les tuiles et surtout les carreaux de sol, et notamment les carreaux en grès cérame (Grès Porcellenato) obtenu selon un procédé de «fast firing».

Cependant, ces produits naturels, comme par exemple le Grès de Thiviers, présentent un certain nombre d'inconvénients : des propriétés de coloration

limitées, une qualité et une reproductibilité non constantes, des ressources naturelles en baisse.

Aussi, l'industrie des céramiques recherche de plus en plus des pigments (colorants) synthétiques ayant des propriétés équivalentes ou supérieures à celles des pigments naturels.

Un nouveau concept de colorant pour matériaux céramiques est récemment apparu : il consiste à inclure préalablement le pigment dans une matrice minérale, plus particulièrement de la silice. L'intérêt potentiel d'inclure le pigment dans une matrice inerte vitreuse ou cristallisée est la grande stabilité vis-à-vis de conditions thermiques et chimiques sévères, telles que celles que l'on rencontre dans l'industrie céramique, et a permis ainsi le développement de nouvelles poudres colorantes. De plus, en présence de glaçure ou de frittage, ce colorant agit comme une unité chromatique d'un point de vue pigmentation et la couleur n'est pas développée par introduction d'un ion dans le réseau de la matrice ou par formation d'une solution solide ; les cristaux responsables de la coloration sont en effet de petits cristaux inclus durant le procédé de cuisson/frittage de la matrice.

Une application de ce nouveau concept est la synthèse de pigments inorganiques rouge/brun pour des applications céramiques, par inclusion d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dans une matrice de silice.

*F. Bondioli et al.* enseignent (Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 5, pages 723-729, 1998) la mise en œuvre de silice amorphe de pyrogénéation et de goëthite de synthèse.

Dans US 6228160 est décrit un colorant rouge/brun préparé par mélange d'un pigment de fer, d'une matrice pulvérulante à base de silice et d'additifs auxiliaires comme une huile silicone, ledit mélange étant effectué plutôt à l'état sec ; le colorant est ici obtenu directement sans la nécessité de mettre en œuvre une étape de calcination.

Un colorant fabriqué à partir de microsilice (ou fumée de silice) et d'oxyde de fer est décrit dans WO 00/53680 : le procédé met en œuvre un broyage intensif en milieu humide, un séchage, une calcination haute température et un broyage.

Dans ces procédés de fabrication de poudre colorante, le mélange entre la silice et l'oxyde de fer doit être parfait. Ceci implique par exemple que la poudre de silice soit extrêmement bien désagglomérée par broyage intensif afin d'obtenir

des agglomérats ayant une taille voisine ou inférieure à celle du pigment de fer, c'est-à-dire quelques microns.

La mise en contact intensif de la silice avec le pigment est d'une grande importance dans la formation de la couleur, en particulier pour l'obtention d'un  
5 niveau de rouge élevé, une haute brillance et une forte intensité (rouge/brun après cuisson). Ceci est particulièrement le cas en présence de broyage intensif des constituants.

L'un des buts de la présente invention est de proposer une alternative aux techniques connues de l'art antérieur, tout en s'affranchissant d'une étape de  
10 broyage intense et tout en permettant d'atteindre, notamment, de très bonnes performances colorimétriques (en particulier une haute stabilité), et en évitant les inconvénients précédemment cités.

Dans ce but, l'invention a d'abord pour objet l'utilisation de silice précipitée à haute capacité d'absorption, de préférence se présentant sous forme de  
15 particules de taille moyenne d'au moins 50  $\mu\text{m}$ , comme matière première pour l'obtention d'un colorant par imprégnation de ladite silice (donc sous forme solide) avec un pigment inorganique sous forme de sel soluble en solution.

Ledit pigment inorganique est préférentiellement à base d'un composé métallique (par exemple un sel métallique soluble), et, de manière encore plus  
20 préférée, à base d'un composé de fer. Ce composé de fer est en général du sulfate de fer soluble (solution de sulfate de fer), du nitrate de fer soluble (solution de nitrate de fer) ou leur mélange.

La silice précipitée employée dans le cadre de l'invention possède une haute capacité d'absorption. Ladite silice précipitée présente préférentiellement une  
25 prise d'huile DOP d'au moins 260 ml/100g, en particulier d'au moins 300 ml/100g. La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en œuvre le dioctylphtalate.

Elle se présente sous forme de particules ayant, de préférence, une taille moyenne d'au moins 50  $\mu\text{m}$ , en particulier d'au moins 80  $\mu\text{m}$ , notamment d'au  
30 moins 100  $\mu\text{m}$ , par exemple d'au moins 150  $\mu\text{m}$ , et généralement d'au plus 300  $\mu\text{m}$ , voire d'au plus 250  $\mu\text{m}$  (norme NF X 11507).

Ladite silice peut se présenter sous forme billes sensiblement sphériques, dont la taille moyenne est, de préférence, telle qu'indiquée ci-dessus.

On entend par silice précipitée une silice obtenue par réaction de précipitation d'un silicate, tel qu'un silicate de métal alcalin (silicate de sodium par exemple), avec un acide (acide sulfurique par exemple) ; le mode de précipitation de la silice peut ici être quelconque : notamment, addition d'acide sur un pied de cuve de silicate, addition simultanée totale ou partielle d'acide et de silicate sur un pied de cuve d'eau ou de solution de silicate. Cependant le séchage du gâteau obtenu par filtration de la suspension issue de la précipitation est ici de préférence effectué à l'aide d'un atomiseur, notamment un atomiseur à turbines, ou, en particulier lorsque l'on souhaite employer une silice se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques, un atomiseur à buses, à pression liquide ou à deux fluides. Le séchage peut être précédé d'une opération de fluidification (délitage) du gâteau. L'opération de fluidification permet notamment d'abaisser, si nécessaire, la viscosité du gâteau à sécher.

La silice précipitée utilisée selon l'invention peut être préparée par exemple selon des procédés de préparation tels que décrits dans EP 0520862, WO 99/07237, WO 99/49850.

La silice précipitée employée selon l'invention peut également être une silice précipitée comme la silice Tixosil 38A commercialisée par le Demandeur.

La silice précipitée mise en œuvre dans le cadre de l'invention possède de préférence une surface spécifique BET d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g, en particulier d'au moins 75 m<sup>2</sup>/g, notamment d'au moins 90 m<sup>2</sup>/g, par exemple comprise entre 100 et 400 m<sup>2</sup>/g. Elle peut être comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g, notamment entre 110 et 250 m<sup>2</sup>/g.

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NF T 45007 (novembre 1987).

En général, on peut employer 2 à 30 %, en particulier 5 à 25 %, par exemple 5 à 15 %, en poids de pigment inorganique par rapport au poids silice + pigment.

La silice précipitée (avantageusement amorphe) à haute capacité d'absorption, de préférence se présentant sous forme particules de taille moyenne d'au moins 50 µm, peut être facilement imprégnée avec le pigment inorganique sous forme de solution (aqueuse) de sel soluble sans qu'aucun

broyage ne soit nécessaire. Pour imprégner la silice précipitée sans broyage on peut employer, par exemple, un mélangeur du type Patterson (mélangeur dit « pantalon »), Kenwood, Eirich, Lödige, un malaxeur interne du type Brabender.

5 La silice imprégnée obtenue est préférentiellement soumise à une calcination, éventuellement après un séchage préalable. Un ajout de silice (sous forme solide) peut être effectué.

10 La calcination est en général effectuée à une température comprise entre 600 et 1300 °C, notamment entre 700 et 1300 °C, de préférence entre 800 et 1200 °C. La calcination peut ainsi être effectuée à une température comprise entre 800 et 1000 °C, ou, à plus haute température, en l'occurrence entre 1000 et 1200 °C, en fonction des paramètres colorimétriques recherchés dans le matériau céramique final après cuisson.

La durée de la calcination est, de préférence, d'au moins 30 minutes, en particulier d'au moins 45 minutes, par exemple comprise entre 45 et 80 minutes.

15 La calcination peut être avantageusement mise en œuvre à une température comprise entre 1000 et 1200 °C, pendant au moins 45 minutes, par exemple pendant 45 à 80 minutes.

La calcination est le plus souvent suivie d'un broyage (ou concassage), notamment afin d'obtenir la granulométrie désirée.

20 On obtient ainsi une poudre fine de colorant, présentant par exemple une surface spécifique BET comprise entre 10 et 75 m<sup>2</sup>/g, en particulier entre 15 et 75 m<sup>2</sup>/g, par exemple entre 15 et 50 m<sup>2</sup>/g ; elle peut être comprise entre 20 et 50 m<sup>2</sup>/g, notamment entre 20 et 40 m<sup>2</sup>/g.

25 L'invention a également pour objet un colorant (susceptible d'être) obtenu par calcination, puis éventuel broyage, d'une silice précipitée à haute capacité d'absorption, de préférence se présentant sous forme de particules de taille moyenne d'au moins 50 µm, préalablement imprégnée à l'aide d'un pigment inorganique sous forme de sel soluble en solution.

L'exposé précédent s'applique aussi à cet objet de l'invention.

30 Le colorant selon l'invention ou issu de l'utilisation, selon l'invention, d'une silice précipitée à haute capacité d'absorption, de préférence se présentant sous forme de particules de taille moyenne d'au moins 50 µm, préalablement imprégnée à l'aide d'un pigment inorganique sous forme de sel soluble en

solution, est particulièrement adapté pour la coloration de matériaux céramiques, par exemple en grès, notamment en grès cérame (Grès Porcellenato), de par ses très bonnes propriétés colorimétriques ; il leur confère, en particulier dans le cas où le pigment inorganique initial employé est à base d'un composé de fer, notamment une haute brillance et une forte intensité (rouge/brun). L'invention peut permettre également de ne pas utiliser d'additifs auxiliaires comme une huile silicone ou un silane. De plus, elle ne nécessite pas le recours à des techniques type sol-gel comme par exemple la floculation contrôlée de la silice.

Le colorant, sous forme de poudre, peut être mélangé à la pâte céramique avant mis en forme par pressage et (après éventuel séchage) cuisson/frittage à haute température (en particulier entre 1000 et 1300 °C, par exemple entre 1200 et 1250 °C), notamment pendant 20 à 150 minutes, par exemple entre 25 et 70 minutes ou entre 45 et 90 minutes, de cycle total (coloration dans la masse).

En général, on met en œuvre 1 à 10 % en poids, par exemple 2 à 7 % en poids, de colorant, pour 90 à 99 % en poids, par exemple 98 à 93 % en poids, de pâte céramique (% exprimé par rapport au poids total colorant + pâte céramique).

Les matériaux céramiques, par exemple formés de grès, notamment grès cérame, contenant au moins un colorant tel que décrit ci-dessus constituent l'un des objets de l'invention. Les paramètres de colorimétrie desdits matériaux céramiques frittés, déterminés par la méthode CIE, peuvent être par exemple tels que :  $L < 65$ , notamment  $L < 60$  ;  $a > 10$  (en particulier lorsque la calcination est mise en œuvre à une température comprise entre 1000 et 1200 °C, pendant au moins 45 minutes) ;  $b > 10$  (par exemple,  $b = 19$  à  $20$  pour les couleurs jaune-ocre et  $b = 13$  à  $14$  pour les couleurs rouge brique).

Ces matériaux céramiques peuvent être notamment des tuiles, des carreaux par exemple en grès cérame, en particulier de couleur rouge à brun lorsque le pigment inorganique initial employé est à base d'un composé de fer.

Ce peut être également des glacures à base de mélanges d'oxydes, la barbotine d'émail étant alors déposée sur le biscuit avant cuisson (coloration en surface).

Le colorant selon l'invention ou issu de l'utilisation, selon l'invention, d'une silice précipitée à haute capacité d'absorption, de préférence se présentant sous forme de particules de taille moyenne d'au moins 50  $\mu\text{m}$ , préalablement

imprégnée à l'aide d'un pigment inorganique sous forme de sel soluble en solution (aqueuse), est également adapté pour la coloration de matériaux à liant hydraulique ou bitumineux. Ces matériaux à liant hydraulique ou bitumineux contenant au moins un tel colorant constituent aussi l'un des objets de l'invention.

5

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

#### Exemple 1

10

Une silice à haute capacité d'absorption se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques (commercialisée par le Demandeur) est imprégnée avec une solution de sulfate de fer (proportions : 10 % en poids de sulfate de fer et 90 % en poids de silice (équivalent sec)).

15 La silice imprégnée obtenue est séchée puis calcinée à 1000 °C, puis broyée de manière à obtenir une fine poudre de colorant.

Le colorant ainsi préparé est introduit dans une pâte céramique type grès (Grès Porcellanoto), dans les proportions suivantes : 4 % en poids de colorant et 96 % en poids de pâte céramique.

20 Après homogénéisation, la composition obtenue est humidifiée avec 4 % en poids d'eau, mise en forme par pressage, puis, après séchage, frittée à 1225 °C pendant 60 minutes (cycle total).

Les paramètres de colorimétrie du matériau céramique fritté, déterminés par la méthode CIE, sont tels que :  $L < 65$  ;  $a > 10$  ;  $10 < b < 18$ .

25

#### Exemple 2

Une silice à haute capacité d'absorption Tixosil 38A (silice précipitée commercialisée par le Demandeur) est imprégnée avec une solution de sulfate de fer II (origine : société Millenium). Les proportions sont les suivantes : 10 % en poids de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et 90 % en poids de silice (équivalent sec) (taux de fer à 6,6%).

30



La solution de sulfate de fer II est préparée par malaxage pendant 30 minutes : 212,5 g de poudre de sulfate pour 100 g d'eau. La mise en solution est facilitée par chauffage à 55 °C.

5 La silice est alors imprégnée avec cette solution de sulfate de fer dans un malaxeur interne (type Brabender) par malaxage pendant 25 minutes à 100 tr/min. Les proportions sont les suivantes : 79,5 g de solution pour 100 g de silice sous forme solide (poudre). Le produit obtenu est ensuite séché à 90 °C pendant 6 heures. Le produit séché est tamisé à 100 microns, afin d'éliminer tout agglomérat éventuel.

10 Le colorant ainsi préparé est introduit dans une pâte céramique type grès (Grès Porcellenato), dans les proportions suivantes : 4 % en poids de colorant et 96 % en poids de pâte céramique.

Après homogénéisation en phase aqueuse, puis séchage et désagglomération, la composition obtenue est humidifiée avec 4 % en poids  
15 d'eau, puis mise en forme par pressage afin d'obtenir des pastilles. Les pastilles sont ensuite séchées à 120 °C (pendant 6 heures), puis introduites dans un four de frittage. Le frittage est effectué en four statique, à 1225 °C - 10 minutes pour un cycle total de 60 minutes.

Les paramètres de colorimétrie du matériau céramique fritté, déterminés par  
20 la méthode CIE, sont tels que :  $L = 57,9$  ;  $a = 10,3$  ;  $b = 17,7$ .

### Exemple 3

25 Une silice à haute capacité d'absorption Tixosil 38A (silice précipitée commercialisée par le Demandeur) est imprégnée avec une solution de nitrate de fer III (origine : société Prolabo). Les proportions sont les suivantes : 10 % en poids de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et 90 % en poids de silice (équivalent sec) (taux de fer à 6,6%).

La solution de nitrate de fer III est préparée par malaxage pendant 30 minutes : 262,5 g de poudre de nitrate pour 100 g d'eau. La mise en solution est  
30 effectuée à température ambiante (21 °C).

La silice est alors imprégnée avec cette solution de nitrate de fer dans un malaxeur interne (type Brabender) par malaxage pendant 25 minutes à 100 tr/min. Les proportions sont les suivantes : 145 g de solution pour 100 g de silice

sous forme solide (poudre). Le produit obtenu est ensuite séché à 90°C pendant 6 heures. Le produit séché est tamisé à 100 microns, afin d'éliminer tout agglomérat éventuel.

5 Le colorant ainsi préparé est introduit dans une pâte céramique type grès (Grès Porcellenato), dans les proportions suivantes : 4 % en poids de colorant et 96 % en poids de pâte céramique.

10 Après homogénéisation en phase aqueuse, puis séchage et désagglomération, la composition obtenue est humidifiée avec 4 % en poids d'eau, puis mise en forme par pressage afin d'obtenir des pastilles. Les pastilles sont ensuite séchées à 120 °C (pendant 6 heures), puis introduites dans un four de frittage. Le frittage est effectué en four statique, à 1225 °C - 10 minutes pour un cycle total de 60 minutes.

Les paramètres de colorimétrie du matériau céramique fritté, déterminés par la méthode CIE, sont tels que : L = 49,8; a = 14,8; b = 15,2.

15

#### Exemple 4

20 Une silice à haute capacité d'absorption Tixosil 38A (silice précipitée commercialisée par le Demandeur), est imprégnée avec une solution de sulfate de fer II (origine : société Millenium). Les proportions sont les suivantes : 10 % en poids de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et 90 % en poids de silice (équivalent sec) (taux de fer à 6,6%).

La solution de sulfate de fer II est préparée par malaxage pendant 30 minutes : 212,5 g de poudre de sulfate pour 100 g d'eau. La mise en solution est facilitée par chauffage à 55 °C.

25 La silice est alors imprégnée avec cette solution de sulfate de fer dans un malaxeur interne (type Brabender) par malaxage pendant 25 minutes à 100 tr/min.

Le produit obtenu est ensuite séché à 90 °C pendant 6 heures, puis calciné sous air.

30 Deux essais ont été réalisés, avec des conditions de calcination différentes :

- i) à 1020 °C pendant 60 minutes ;
- ii) à 1100 °C pendant 60 minutes.

Après calcination, le produit est grossièrement concassé de manière à obtenir une fine poudre de colorant : la granulométrie est fixée par tamisage à 100  $\mu\text{m}$ .

Le colorant ainsi préparé est introduit dans une pâte céramique type grès (Grès Porcellenato), dans les proportions suivantes : 4 % en poids de colorant et 96 % en poids de pâte céramique.

Après homogénéisation en phase aqueuse, puis séchage et désagglomération, la composition obtenue est humidifiée avec 4 % en poids d'eau, puis mise en forme par pressage afin d'obtenir des pastilles. Les pastilles sont ensuite séchées à 120 °C (pendant 6 heures), puis introduites dans un four de frittage. Le frittage est effectué en four statique, à 1225 °C - 10 minutes pour un cycle total de 60 minutes.

Les paramètres de colorimétrie du matériau céramique fritté, déterminés par la méthode CIE, sont tels que :

Calcination	L	a	b
Sans ( <i>cf exemple 2</i> )	57,9	10,3	17,7
1020 °C / 60 min	48,4	12,6	12,3
1100 °C / 60 min	47,8	12,3	10,7

#### Exemple 5

Une silice à haute capacité d'absorption Tixosil 38A (silice précipitée commercialisée par le Demandeur) est imprégnée avec une solution de nitrate de III (origine : société Prolabo). Les proportions sont les suivantes : 10 % en poids de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et 90 % en poids de silice (équivalent sec) (taux de fer à 6,6%).

La solution de nitrate de fer III est préparée par malaxage pendant 30 minutes : 262,5 g de poudre de nitrate pour 100 g d'eau. La mise en solution est effectuée à température ambiante (21 °C).

La silice est alors imprégnée avec cette solution de nitrate de fer dans un malaxeur interne (type Brabender) par malaxage pendant 25 minutes à 100 tr/min.

Le produit obtenu est ensuite séché à 90 °C pendant 6 heures, puis calciné sous air.

Deux essais ont été réalisés, avec des conditions de calcination différentes :

iii) à 1020 °C pendant 60 minutes ;

5 iv) à 1100 °C pendant 60 minutes.

Après calcination, le produit est grossièrement concassé de manière à obtenir une fine poudre de colorant : la granulométrie est fixée par tamisage à 100 µm.

10 Le colorant ainsi préparé est introduit dans une pâte céramique type grès (Grès Porcellenato), dans les proportions suivantes : 4 % en poids de colorant et 96 % en poids de pâte céramique.

15 Après homogénéisation en phase aqueuse, puis séchage et désagglomération, la composition obtenue est humidifiée avec 4 % en poids d'eau, puis mise en forme par pressage afin d'obtenir des pastilles. Les pastilles sont ensuite séchées à 120 °C (pendant 6 heures), puis introduites dans un four de frittage. Le frittage est effectué en four statique, à 1225 °C - 10 minutes pour un cycle total de 60 minutes.

Les paramètres de colorimétrie du matériau céramique fritté, déterminés par la méthode CIE, sont tels que :

20

Calcination	L	a	b
Sans ( <i>cf exemple 3</i> )	49,8	14,8	15,2
1020 °C / 60 min	45,8	12,9	11,6
1100 °C / 60 min	46,3	13,3	11,2

**REVENDICATIONS**

5 1- Utilisation de silice précipitée à haute capacité d'absorption, de préférence de taille moyenne d'au moins 50  $\mu\text{m}$ , comme matière première pour l'obtention d'un colorant par imprégnation de ladite silice avec un pigment inorganique sous forme de sel soluble en solution.

10 2- Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit pigment inorganique est à base d'un composé métallique, de préférence à base d'un composé de fer.

15 3- Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit composé métallique est du sulfate de fer soluble en solution, du nitrate de fer soluble en solution ou leur mélange.

4- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite silice précipitée présente une prise d'huile DOP d'au moins 260 ml/100g, en particulier d'au moins 300 ml/100g.

20 5- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite silice précipitée se présente sous forme de particules de taille moyenne d'au moins 50  $\mu\text{m}$ .

25 6- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ladite silice précipitée se présente sous forme de billes sensiblement sphériques.

7- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite silice précipitée possède une surface spécifique BET d'au moins 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particulier d'au moins 75  $\text{m}^2/\text{g}$ , notamment d'au moins 90  $\text{m}^2/\text{g}$ .

30 8- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la silice imprégnée obtenue est soumise à une calcination, puis, éventuellement, à un broyage.

9-Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que la calcination est effectuée à une température comprise entre 600 et 1300 °C, en particulier entre 700 et 1300 °C, de préférence entre 800 et 1200 °C.

5 10- Utilisation selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisée en ce que la calcination est effectuée à une température comprise entre 1000 et 1200 °C.

11- Utilisation selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que la durée de la calcination est d'au moins 30 minutes, en particulier d'au moins 45 minutes.

10

12- Colorant susceptible d'être obtenu par calcination, puis éventuel broyage, d'une silice précipitée à haute capacité d'absorption, préalablement imprégnée à l'aide d'un pigment inorganique sous forme de sel soluble en solution.

15 13- Colorant selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit pigment inorganique est à base d'un composé métallique, de préférence à base d'un composé de fer.

14- Colorant selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit composé métallique est du sulfate de fer soluble en solution, du nitrate de fer soluble en solution ou leur  
20 mélange.

15- Colorant selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que ladite silice précipitée présente une prise d'huile DOP d'au moins 260 ml/100g, en particulier d'au moins 300 ml/100g.

25

16- Colorant selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que ladite silice précipitée se présente sous forme de particules de taille moyenne d'au moins 50 µm.

17- Colorant selon l'une des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que ladite silice  
30 précipitée se présente sous forme de billes sensiblement sphériques

18- Colorant selon l'une des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que ladite silice précipitée possède une surface spécifique BET d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g, en particulier d'au moins 75 m<sup>2</sup>/g, notamment d'au moins 90 m<sup>2</sup>/g.

5 19-Colorant selon l'une des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que la calcination est effectuée à une température comprise entre 600 et 1300 °C, en particulier entre 700 et 1300 °C, de préférence entre 800 et 1200 °C.

10 20- Colorant selon l'une des revendications 12 à 19, caractérisé en ce que la calcination est effectuée à une température comprise entre 1000 et 1200 °C.

21- Utilisation d'au moins un colorant issu de l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 ou d'au moins un colorant selon l'une des revendications 12 à 20 pour la coloration de matériaux céramiques, notamment en grès.

15 22- Matériau céramique caractérisé en ce qu'il contient au moins un colorant issu de l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 ou au moins un colorant selon l'une des revendications 12 à 20.

20 23- Matériau céramique selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il est formé de grès.

24- Tuile ou carreau, en particulier de couleur rouge à brun, consistant en un matériau céramique selon l'une des revendications 22 et 23.

25 25- Utilisation d'au moins un colorant issu de l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 ou d'au moins un colorant selon l'une des revendications 12 à 20 pour la coloration de matériaux à liant hydraulique ou bitumineux.

30 26- Matériau à liant hydraulique ou bitumineux caractérisé en ce qu'il contient au moins un colorant issu de l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 ou au moins un colorant selon l'une des revendications 12 à 20.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FI/00796

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/30 C09C1/00 C04B33/14 C04B14/30 C04B18/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 482 390 A (AIREY ANTHONY C ET AL) 13 November 1984 (1984-11-13)  the whole document	1,2, 8-13, 19-24
A	EP 0 652 490 A (TODA KOGYO CORP) 10 May 1995 (1995-05-10) the whole document	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 July 2003

Date of mailing of the international search report

31/07/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot-Onillon, M-C



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 83/00796

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4482390	A	13-11-1984	AT 18065 T	15-03-1986
			CA 1187252 A1	21-05-1985
			DE 3269192 D1	27-03-1986
			EP 0074779 A2	23-03-1983
			ES 8403152 A1	01-06-1984
			GB 2106530 A , B	13-04-1983
EP 0652490	A	10-05-1995	JP 3259744 B2	25-02-2002
			JP 7110598 A	25-04-1995
			JP 3134978 B2	13-02-2001
			JP 7240306 A	12-09-1995
			JP 7238233 A	12-09-1995
			DE 69425409 D1	07-09-2000
			DE 69425409 T2	11-01-2001
			EP 0997499 A1	03-05-2000
			EP 0652490 A2	10-05-1995
			US 5599627 A	04-02-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR/00796

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09C1/30 C09C1/00 C04B33/14 C04B14/30 C04B18/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09C C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 482 390 A (AIREY ANTHONY C ET AL) 13 novembre 1984 (1984-11-13)  le document en entier	1,2, 8-13, 19-24
A	EP 0 652 490 A (TODA KOGYO CORP) 10 mai 1995 (1995-05-10) le document en entier	1-26

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juillet 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/07/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Drouot-Onillon, M-C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/F/00796

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4482390	A	13-11-1984	AT 18065 T	15-03-1986
			CA 1187252 A1	21-05-1985
			DE 3269192 D1	27-03-1986
			EP 0074779 A2	23-03-1983
			ES 8403152 A1	01-06-1984
			GB 2106530 A , B	13-04-1983
EP 0652490	A	10-05-1995	JP 3259744 B2	25-02-2002
			JP 7110598 A	25-04-1995
			JP 3134978 B2	13-02-2001
			JP 7240306 A	12-09-1995
			JP 7238233 A	12-09-1995
			DE 69425409 D1	07-09-2000
			DE 69425409 T2	11-01-2001
			EP 0997499 A1	03-05-2000
			EP 0652490 A2	10-05-1995
			US 5599627 A	04-02-1997